

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Juli 2004 (08.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/056884 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 20/04,
20/12, C09J 133/06

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013167

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. November 2003 (24.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 59 458.9 19. Dezember 2002 (19.12.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): TESA AG [DE/DE]; Quickbornstrasse 24, 20253
Hamburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUSEMANN, Marc
[DE/DE]; Strehlowweg 48, 22605 Hamburg (DE). ZÖLL-
NER, Stephan [DE/DE]; Osterkamp 11, 22043 Hamburg
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: TESA AG; Quickbornstrasse
24, 20253 Hamburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BIMODAL ACRYLATE PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: BIMODALE ACRYLATHAFTKLEBMASSEN

(57) Abstract: The invention relates to a polyacrylate having a broad bimodal molecular weight distribution due to a polymerization method. These acrylate pressure-sensitive adhesive compounds are preferably processed from the melt. The flow viscosity is reduced by the low-molecular portion, and the high-molecular portion imparts a high resistance to shearing of the acrylate pressure-sensitive adhesive compounds after an appropriate cross-linking.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Polyacrylat, welches durch ein Polymerisationsverfahren über eine breite bimodale Molekulargewichtsverteilung verfügt. Diese Acrylathafklebmassen werden bevorzugt aus der Schmelze verarbeitet. Durch den niedermolekularen Anteil wird die Fließviskosität abgesenkt, durch den hochmolekularen Anteil wird eine hohe Scherfestigkeit nach entsprechender Vernetzung für die Acrylathafklebmasse erreicht.

WO 2004/056884 A1

5

Beschreibung

Bimodale Acrylathaftklebmassen

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyacrylats mit wenigstens bimodaler Molekulargewichtsverteilung, ein mit diesem Verfahren erhältliches Polyacrylat und dessen Verwendung.

- 15 Im Bereich der Haftklebmassen besteht aufgrund technologischer Weiterentwicklungen im Beschichtungsverfahren ein fortlaufender Bedarf für Neuentwicklungen. In der Industrie sind Heißschmelzverfahren (Hotmeltverfahren) mit lösungsmittelfreier Beschichtungstechnik zur Herstellung von Haftklebmassen von anwachsender Bedeutung, da die Umweltauflagen immer größer werden und die Preise für Lösungsmittel weiter steigen.
- 20 Daher sollten Lösungsmittel so weit wie möglich aus dem Fertigungsprozeß für Haftklebmassen eliminiert werden. Durch die damit verbundene Einführung der Hotmelt-Technologie werden immer höhere Anforderungen an die Klebmassen gestellt. Insbesondere Acrylathaftklebmassen werden sehr intensiv auf Verbesserungen hin untersucht. Für hochwertige industrielle Anwendungen werden Polyacrylate bevorzugt,
- 25 da diese transparent und witterungsstabil sind. Neben diesen Vorteilen müssen diese Acrylathaftklebmassen aber auch hohen Anforderungen im Bereich der Scherfestigkeit und der Klebkraft gerecht werden. Dieses Anforderungsprofil wird durch Polyacrylate mit hohem Molekulargewicht, hoher Polarität und anschließender effizienter Vernetzung erreicht. Diese sehr scherfesten und polaren Haftklebmassen besitzen aber den Nach-
- 30 teil, daß sie für den Hotmelt-Extrusionsprozeß nicht gut geeignet sind, da durch die hohe Fließviskosität hohe Anwendungstemperaturen erforderlich und zudem durch Scherung im Extruder das Molekulargewicht des Polymers abgebaut wird. Durch diese Schädigung wird das klebtechnische Niveau deutlich herabgesetzt. Die Klebkraft und die Anfaßklebrigkeit (Tack) sind in der Regel gering, da die Glasübergangstemperatur durch die pola-

ren Anteile in den Klebmassen relativ hoch liegt. Besonders die Scherfestigkeiten der Hotmelt-beschichteten Acrylathafklebmassen fallen - im Vergleich zur ursprünglichen mit Lösungsmittel beschichteten Haftklebmasse - deutlich ab. Daher werden zur Zeit unterschiedliche Konzepte zur Verringerung der Fließviskosität und damit der leichteren Extrusionsbeschichtung dieser Haftklebmassen untersucht.

Ein sehr wichtiges Konzept ist die gezielte Einstellung der Molekulargewichtsverteilung zur besseren Verarbeitbarkeit. Bimodale Molekulargewichtsverteilungen unterstützen die leichtere Verarbeitbarkeit, da durch niedermolekulare Anteile die Fließviskosität herabgesetzt wird und durch hochmolekulare Anteile die Scherfestigkeit erhöht wird. Bimodale Molekulargewichtsverteilungen werden zumeist durch gezieltes Blending hergestellt. In US 5,548,014 werden Polyolefin-Blends mit dieser Methode hergestellt und im Hotmelt-Verfahren verarbeitet. Der generelle Nachteil dieser Methode ist, dass in zwei Verfahrensschritten zunächst die Polymere mit unterschiedlichem mittleren Molekulargewicht hergestellt werden und anschließend gemischt werden müssen. Ein Verfahren zu einem solchen Blending von Polyolefinen in US 5,863,665 und 5,773,155 beschrieben. Auch hier muss relativ viel Energie eingebracht werden, um die Systeme miteinander zu mischen, da Polymere - bedingt durch ihre langen Polymerketten - sich relativ schlecht miteinander mischen.

Weiterhin sind bimodale Molekulargewichtsverteilungen für den Stärkeabbau in Polyacrylatdispersionen offenbart worden (US 6,084,018, US 6,080,813, US 5,705,563). Hier besteht aber kein Zusammenhang, weder mit dem Elastomer noch einem Hotmelt-extrusionsprozess.

In den Patenten US 4,619,9979 und US 4,843,134 ist ein Herstellungsverfahren zur lösemittelfreien Polymerisation von Acrylaten beschrieben. Hier wurden in einem bestimmten Polymerisationsreaktor hochverzweigte Polymere hergestellt. Nachteilig sind der während der Polymerisation entstehende hohe Gelanteil, der zwar eine bimodale Molekulargewichtsverteilung ermöglicht, aber eine Beschichtung eines solchen Materials unmöglich macht und der geringe Umsatz der Polymerisation, so dass relativ aufwendig Acrylatmonomere dem System wieder entzogen werden müssen. Da Acrylathafklebmassen zumeist aus mehreren Comonomeren bestehen und diese unterschiedliche Siedetemperaturen und Dampfdrücke besitzen, ist dies ein sehr aufwendiges Verfahren.

35

Aufgabe der Erfindung ist es, die im Stand der Technik bestehenden Nachteile zu vermeiden und ein breites bimodal verteiltes Polyacrylat mit guter Hotmelt-Verarbeitbarkeit unter Erhalt guter klebtechnischer Eigenschaften zur Verfügung zu stellen. Vorzugsweise soll das Polyacrylat einen geringen Restmonomerenanteil aufweisen.

5

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Polymerisationsverfahren gemäß dem Hauptanspruch., sowie ein Polyacrylat und dessen Verwendung gemäß den nebengeordneten Ansprüchen. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

10

Demgemäß ist ein Verfahren zur Herstellung eines Polyacrylats mit wenigstens bimodaler Molekulargewichtsverteilung Gegenstand der Erfindung, welches sich dadurch auszeichnet, dass ein Monomerengemisch, welches

a1) Acrylsäure und/oder Acrylsäureester der Formel $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}')(\text{COOR}^2)$,
wobei $\text{R}' = \text{H}$ oder CH_3 und R^2 eine lineare, verzweigte oder zyklische Alkylkette mit 1 bis 20 C-Atomen ist,

zu 70 - 100 Gew.-%, bezogen auf das Polymer,

a2) olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen,
zu 0 - 30 Gew.-%, bezogen auf das Polymer,

enthält in einer wenigstens zweiphasigen radikalischen Polymerisation zu einem Polyacrylat mit breiter wenigstens bimodaler Molekulargewichtsverteilung polymerisiert wird,

wobei in einer ersten Phase der wenigstens zweiphasigen Polymerisation durch eine im Verhältnis zum Monomer geringe Initiatorkonzentration zu einem ersten Polymerisat mit einem im Mittel hohen Molekulargewicht polymerisiert wird, wobei vor vollständigem Abreagieren der Monormischung durch wenigstens einmaligen Zusatz eines Reglers eine nächste Phase der Polymerisation gestartet wird und wobei in dieser weiteren Phase oder weiteren Phasen ein weiteres Polymerisat mit einem im Mittel niedrigeren Molekulargewicht aufgebaut wird.

30

Unter einem breiten bimodal verteilten Polyacrylat wird ein solches verstanden, bei dem ein Polymer bzw. eine Molekulargewichts-Population (nachfolgend P_1) mit relativ geringem mittleren Molekulargewicht und ein Polymer bzw. eine Molekulargewichts-Population mit relativ hohem mittleren Molekulargewicht (nachfolgend P_2) nebeneinander vorhanden sind, so dass die Maxima der beiden Molekulargewichtsverteilungen vorzugsweise

35

wenigstens 50.000 g/mol auseinanderliegen. In bevorzugter Ausführung wird die Polymerisation zweiphasig ausgeführt und das erhaltene Polymer besitzt zwei ausgeprägte Molekulargewichtspeaks im Gelpermeationschromatogramm, d.h. zwei ausgeprägte Maxima in der Molekulargewichtsverteilung, die zumindest um 50.000 g/mol auseinanderliegen.

Die Polydispersität der Polymerisate ist in einer bevorzugten Ausführungsform größer als 6.

- 10 Vorzugsweise wird die wenigstens zweiphasige radikalische Polymerisation zu einem Gesamtumsatz aller -Polymerisations-Phasen größer 97 % gefahren, so dass der Restmonomergehalt sehr gering wird.

- 15 Die Zusammensetzung der entsprechenden Monomere wird so gewählt, dass die resultierenden Klebmassen entsprechend D. Satas [Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, 1989, Verlag VAN NOSTRAND REINHOLD, New York] haftklebende Eigenschaften besitzen,

- 20 Die Polymerisation kann in Polymerisationsreaktoren durchgeführt werden, die im allgemeinen mit einem Rührer, mehreren Zulaufgefäßen, Rückflußkühler, Heizung und Kühlung versehen sind und für das Arbeiten unter N₂-Atmosphäre und Oberdruck ausgerüstet sind.

- 25 Die freie radikalische Polymerisation kann in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit beträgt - je nach Umsatz und Temperatur - zwischen 6 und 48 h. Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan oder n-Heptan), Ketone (wie Aceton oder Methylethylketon), Siedegrenzbenzin oder Gemische dieser Lösungsmittel verwendet.

- 35 Für das erfinderische Verfahren werden als Polymerisationsinitiatoren übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide und Azoverbindungen eingesetzt. Auch Initiatorgemische können verwendet werden. Für eine bevorzugte Auslegung der

Erfindung beträgt in der ersten Phase das Molverhältnis von Initiator zu Monomer kleiner 0.005, besonders bevorzugt bei kleiner 0.003. Die Initiatorzugabe in der ersten Phase kann in einem oder in mehreren Schritten erfolgen. Als Initiatoren werden besonders bevorzugt Azobisisobutyronitril (AIBN) oder Vazo 67TM (Fa. DuPont) eingesetzt.

5

In der zweiten Phase werden der Polymerisation Regler zur Molekulargewichtssenkung beige-
setzt.

Als sogenannte Polymerisationsregler können z.B. Alkohole, Ether, Dithioether, Dithio-
10 carbonate, Trithiocarbonate, Nitroxide, Alkylbromide, Thiole, TEMPO- und TEMPO-Derivate
hinzugesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Auslegung der Erfindung wird
Isopropanol als Regler verwendet. Die Zugabe des Reglers erfolgt frühestens nach einer
Stunde Polymerisationszeit, aber spätestens 2 h vor dem Reaktionsende. Mit dem Zuga-
bezeitpunkt kann die Molekulargewichtsverteilung gesteuert werden. Je später je Zugabe
15 des Reglers erfolgt, desto geringer wird der niedermolekulare Anteil des Polyacrylates.
Die Menge des Reglers richtet sich nach der Effizienz, wobei mindestens 0.01 Gewichts-
anteile bezogen auf bezogen auf die Monomere eingesetzt werden. Für den besonders
bevorzugten Regler Isopropanol werden zwischen 3 und 30 besonders bevorzugt zwi-
schen 5 und 25 Gewichtsanteile Isopropanol bezogen auf die Monomere eingesetzt.

20

Weiterhin kann es von Vorteil sein, dass zur Umsatzerhöhung ein Initiator hinzugesetzt
wird, der eine Vernetzungseffizienz von größer 5 besitzt. Solche Initiatoren sind z.B. Per-
kadox 16TM der Fa. Akzo Nobel.

25 Die Aufgabe der Erfindung wird weiterhin gelöst durch ein neues Polyacrylat mit breiter,
wenigstens und bevorzugt bimodaler Molekulargewichtsverteilung, bei dem die Moleku-
largewichtsmaxima in den Molekulargewichtsverteilungen wenigstens zweier Polymeri-
sate um vorzugsweise wenigstens 50.000 g/mol auseinanderliegen. Das erfindungs-
gemäße Polyacrylat ist aufgrund seiner Eigenschaften für die Verwendung in Schmelz-
30 beschichtungsverfahren und damit für die Herstellung von Haftklebebändern und Haft-
klebeartikeln besonders gut geeignet. Es zeigt eine gute Scherfestigkeit und eine bei
Hotmelt-Verarbeitung ausreichende Fließviskosität bei moderaten Temperaturen.

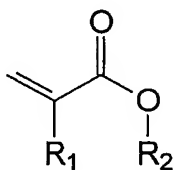
Weiterhin kann es von Vorteil sein, die erfindungsgemäßen Polymere mit Vernetzern
35 abzumischen. Als Vernetzer lassen sich hier alle bi- oder multifunktionellen Verbindun-

gen einsetzen, deren funktionelle Gruppen mit den Polyacrylaten eine Verknüpfungsreaktion eingehen können, insbesondere Polymerisations-, Polykondensations- oder Polyadditionsreaktionen. Bevorzugt werden diese Reaktionen an einer Carboxylgruppe angreifen. Als Vernetzer sind insbesondere Epoxide oder Isocyanate mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, aber auch alle anderen mit Carboxylgruppen reagierenden Verbindungen, geeignet. Eingesetzt werden können hierfür auch Metall-Chelat-Verbindungen.

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung enthält das Polyacrylat daher olefinisch ungesättigte Monomer-Einheiten mit funktionellen Gruppen in einem Anteil von 0 - 30 Gew.-% bezogen auf das Polymer. Diese Gruppen werden zur Steuerung der klebtechnischen Eigenschaften eingesetzt

Als Vinylverbindungen bzw. olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen können insbesondere eingesetzt werden: Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen Cyclen und Heterocyclen in α -Stellung, beispielsweise Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Acrylonitril. Weiterhin ist es bevorzugt, Monomere mit folgenden funktionellen Gruppen einzusetzen: Hydroxy-, Carboxy-, Säureamid-, Isocyanato- oder Aminogruppen.

Als Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen können auch sehr vorteilhaft Verbindungen der folgenden Struktur eingesetzt werden:



wobei $R_1 = H$ oder CH_3 ist und der Rest $-OR_2$ die funktionelle Gruppe der Haftklebmasse darstellt oder beinhaltet und nicht als funktionelle Gruppe zur Vernetzung ---mit der aus b) gebildeten Base---dient.

Besonders bevorzugte Beispiele für die im Rahmen der Erfindung einzusetzenden Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat,

Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Acrylamid, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butylphenylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, 5 Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, N-tert.-Butylacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-(Ethoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid, Vinyllessigsäure, Tetrahydrofurfuryl-acrylat, β -Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure, wobei diese 10 Aufzählung nicht abschließend ist.

Ferner können aromatische Vinylverbindungen eingesetzt werden, wobei bevorzugt die aromatischen Kerne aus C₄ bis C₁₈ bestehen und auch Heteroatome enthalten können. Besonders bevorzugte Beispiele sind Styrol, 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, Methylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 4-Vinylbenzoesäure, wobei diese Aufzählung nicht abschließend 15 ist.

Weiterhin werden die Polymere zur Herstellung von Haftklebmassen optional mit Harzen abgemischt. Als Harze sind beispielsweise Terpen-, Terpenphenolharze, C.- und C.- 20 Kohlenwasserstoffharze, Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze allein und auch in Kombination miteinander einsetzbar. Prinzipiell lassen sich aber alle in dem entsprechenden Polyacrylat löslichen Harze verwenden, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze. 25

Weiterhin können Weichmacher, verschiedene Füllstoffe (beispielsweise Ruß, TiO₂, Voll- oder Hohlkugeln aus Glas oder anderen Materialien, Keimbildner), Blähmittel, Compoundingmittel und/oder Alterungsschutzmittel zugesetzt werden.

30

In einer vorteilhaften Weiterentwicklung werden den Copolymeren UV-Fotoinitiatoren zugesetzt. Nützliche Fotoinitiatoren sind Benzoinether, wie z.B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether, substituierte Acetophenone, wie z.B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651 von Fa. Ciba Geigy), 2,2-Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon,

Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte alpha-Ketole, wie z.B. 2Methoxy-2-hydroxy propiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z.B. 2-Naphthyl sulfonylchlorid, und fotoaktive Oxime, wie z.B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(0ethoxycarbonyl)oxim.

5 Die erfindungsgemäßen Polyacrylate werden direkt aus Lösung auf ein Trägermaterial beschichtet. In einer besonders bevorzugten Auslegung werden die Polyacrylate vom Lösemittel befreit und aus der Schmelze weiterverarbeitet. Zur Aufkonzentration wird besonders bevorzugt ein Doppelschneckenextruder verwendet, der gleich- oder gegenläufig betrieben wird.

10

Als Trägermaterial, beispielsweise für Klebebänder, lassen sich hierbei die dem Fachmann geläufigen und üblichen Materialien, wie Folien (Polyester, PET, PE, PP, BOPP, PVC), Vliese, Schäume, Gewebe und Gewebefolien sowie Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) verwenden. Diese Aufzählung soll nicht abschließend sein.

15

Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Schmelzhaftklebmassen erfolgt durch kurzzeitige UV-Bestrahlung im Bereich von 200 - 400 nm mit handelsüblichen Quecksilber-Hochdruck oder Mitteldrucklampen mit einer Leistung von z.B. 80 bis 200 W/cm oder ionisierende Strahlung, wie z.B. die Elektronenstrahlhärtung. Für die UV-Vernetzung kann es angebracht sein, die Strahlerleistung der Bahngeschwindigkeit anzupassen oder die Bahn bei Langsamfahrt teilweise abzuschatten, um ihre thermische Belastung zu verringern. Die Bestrahlungszeit richtet sich nach Bauart und Leistung der jeweiligen Strahler.

20

25 Für aus der Lösung beschichtete Haftklebmasse wird in einem Trockenkanal bei erhöhten Temperaturen das Lösemittel entfernt. Weiterhin kann die eingeführte Energie zur thermischen Vernetzung verwendet werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung einer das erfindungsgemäße Polyacrylat enthaltenden Haftklebmasse.

30

Weiterhin ist Inhalt der Erfindung die Verwendung der so erhaltenen Haftklebmasse für ein Klebeband, wobei die Acrylathaftklebmasse als ein- oder doppelseitiger Film auf einem Träger vorliegt.

35

Beispiele

Die folgenden beispielhaften Experimente sollen den Inhalt der Erfindung näher erläutern, ohne durch die Wahl der Beispiele die Erfindung unnötig einschränken zu wollen.

5

Testmethoden

Zur Charakterisierung der Polyacrylatmassen und deren vernetzter Produkte dienen die im folgenden dargestellten Testmethoden-.

10

Scherfestigkeit(Test A)

Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte und gereinigte Stahloberfläche aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 mm x 13 mm (Länge x Breite).

15
Anschließend wurde wie folgt vorgegangen:

Test A: Bei Raumtemperatur wurde ein 1 kg-Gewicht an dem Klebeband befestigt und die Zeit bis zum Abfallen des Gewichtes gemessen.

20

Bestimmung des Gelanteils (Test B)

Die sorgfältig getrockneten lösungsmittelfreien Klebstoffproben werden in ein Vlies-tütchen aus Polyethylen (Tyvek-Vlies) eingeschweißt. Aus der Differenz der Proben-gewichte vor der Extraktion und nach der Extraktion durch Toluol wird der Gelwert, also
25 der nicht in Toluol lösliche Gewichtsanteil des Polymers bestimmt.

180° Klebkrafttest (Test C)

Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyestergecoateten Acrylat-haftklebemasse
30 wurde auf Stahl Platten aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen, Die Stahl Platten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Die Messergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei
35 Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt.

Gelpermeationschromatographie (Test D)

Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes M , und der Polydispersität PD erfolgte in dem Eluent THF mit 0.1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25°C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5 μ m, 103 A, ID 8.0 mm x 50 mm verwendet. Zur Auftrennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5 μ m, 103 sowie 105 und 106 mit jeweils ID 8.0 mm x 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflußmenge 1.0 ml pro Minute. Es wurde gegen PMMA-Standards gemessen.

10

Bestimmung des Umsatzes (Test E)

Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte durch Gaschromatographie und wird prozentual zu der Gewichtsmenge der eingesetzten Monomere angegeben. Die Restmonomere wurde via GC bestimmt, wobei für die einzelnen Monomere eine Kalibrierkurve erstellt wurde.

15

Bestimmung der dynamischen Fließviskosität (Test F)

Die Messungen wurden mit dem Gerät Dynamic Stress Rheometer von Rheometrics durchgeführt. Zur Probenvorbereitung wurden die flüssigen Polymere auf einen silikonisierten Trennpapierträger aufgetragen und im Trockenschrank bei 120°C für 10 Minuten getrocknet. Der Masseauftrag betrug 100 g/ml. Anschließend wurden Streifen geschnitten und diese übereinander laminiert, bis der Verbund eine Dicke von etwa 1 mm aufweist. Aus diesen Laminaten wurden kreisrunde Muster mit einem Durchmesser von 25 mm ausgeschnitten und die rheologischen Messungen mit diesen Laminaten durchgeführt. Bei 130°C wurde die Frequenz von 0.1 bis 100 rad/s variiert. Zum Vergleich werden die jeweils gemessenen Fließviskositäten bei 1 rad/s angegeben. Es wurde mit paralleler Plattenanordnung gemessen.

25

30

Untersuchte Proben

Die für die Experimente verwendeten Proben wurden wie folgt hergestellt.

Beispiel 1

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 20 g Acrylsäure, 380 g 2-Ethylhexylacrylat, 133 g Siedegrenzbenzin 69/95 und 133 g Aceton befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,2 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 2,5 h Reaktionszeit wurde mit 100 g Aceton verdünnt. Nach 4 h Reaktionszeit wurden nochmals 0,2 g Vazo 67™ hinzugegeben. Nach 5 h Polymerisationszeit wurde mit 100 g Aceton, nach 6 h mit 100 g Siedegrenzbenzin 60/95 verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Testmethode D und E analysiert. Anschließend wurde das Polymer bei 80 °C im Trockenschrank vom Lösemittel befreit und anschließend aus der Schmelze durch eine Breitschlitzdüse mit 50 g/m² auf eine mit Saran geprimerte PET-Folie aufgetragen, mit Elektronenstrahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet und anschließend klebetechnisch mit den Testmethoden A, B und C analysiert.

Beispiel 2

20

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 20 g Acrylsäure, 380 g 2-Ethylhexylacrylat, 133 g Siedegrenzbenzin 69/95 und 133 g Aceton befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58 °C geheizt und 0,2 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurden 20 g Isopropanol hinzugegeben. Nach 2,5 h wurde mit 100 g Aceton verdünnt. Nach 4 h Reaktionszeit wurden nochmals 0,2 g Vazo 67™ hinzugegeben. Nach 7 h Polymerisationszeit wurde mit 100 g Siedegrenzbenzin 60/95, nach 22 h mit 100 g Aceton verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Testmethode D und E analysiert. Anschließend wurde das Polymer bei 80°C im Trockenschrank vom

Lösemittel befreit und anschließend aus der Schmelze durch eine Breitschlitzdüse mit 50 g/m² auf eine mit Saran geprimerte PET-Folie aufgetragen, mit Elektronenstrahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet und anschließend klebetechnisch mit den Testmethoden A, B und C analysiert.

5

Beispiel 3

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 20 g Acrylsäure, 380 g 2-Ethylhexylacrylat, 133 g Siedegrenzbenzin 69/95 und 133 g Aceton befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58°C geheizt und 0,2 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurden 60 g Isopropanol hinzugegeben. Nach 4 h Reaktionszeit wurden nochmals 0,2 g Vazo 67™ hinzugegeben. Nach 7 und nach 22 h Polymerisationszeit wurde mit jeweils 100 g Aceton verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Testmethode D und E analysiert. Anschließend wurde das Polymer bei 80°C im Trockenschrank vom Lösemittel befreit und anschließend aus der Schmelze durch eine Breitschlitzdüse mit 50 g/m² auf eine mit Saran geprimerte PET-Folie aufgetragen, mit Elektronenstrahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet und anschließend klebetechnisch mit den Testmethoden A, B und C analysiert.

Beispiel 4

25

Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 20 g Acrylsäure, 380 g 2-Ethylhexylacrylat, 133 g Siedegrenzbenzin 69/95 und 133 g Aceton befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58°C geheizt und 0,2 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75 °C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurden 100 g Isopropanol hinzugegeben. Nach 4 h Reaktionszeit wurden nochmals 0,2 g Vazo 67™ hinzugegeben. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde mit 100 g Aceton verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reak-

tionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Testmethode D und E analysiert. Anschließend wurde das Polymer bei 80°C im Trockenschrank vom

- 5 Lösemittel befreit und anschließend aus der Schmelze durch eine Breitschlitzdüse mit 50 g/m² auf eine mit Saran geprimerte PET-Folie aufgetragen, mit Elektronenstrahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet und anschließend klebetechnisch mit den Testmethoden A, B und C analysiert.

Beispiel 5

10

- Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 20 g Acrylsäure, 380 g 2-Ethylhexylacrylat, 133 g Siedegrenzbenzin 69/95 und 133 g Aceton befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58°C geheizt und 0,2 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 2 h Reaktionszeit wurde mit 100 g Aceton, nach 3 h mit 100 g Siedegrenzbenzin 60/95 verdünnt. Nach 4 h Reaktionszeit wurden nochmals 0,2 g Vazo 67™ hinzugegeben, nach 5 h Reaktionszeit wurden 60 g Isopropanol hinzugegeben. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde mit 200 g Aceton verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Polymer wurde nach Testmethode D und E analysiert. Anschließend wurde das Polymer bei 80°C im Trockenschrank vom Lösemittel befreit und anschließend aus der Schmelze durch eine Breitschlitzdüse mit 50 g/m² auf eine mit Saran geprimerte PET-Folie aufgetragen, mit Elektronenstrahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet und anschließend klebetechnisch mit den Testmethoden A, B und C analysiert.
- 15
20
25

Beispiel 6

- 30 Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 20 g Acrylsäure, 380 g 2-Ethylhexylacrylat, 18 g Isopropanol und 248 g Aceton befüllt. Nachdem 45 Minuten Stickstoffgas unter Rühren durch die Reaktionslösung geleitet worden war, wurde der Reaktor auf 58°C geheizt und 0,2 g Vazo 67™ (Fa. DuPont) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 75°C erwärmt und die Reaktion kon-

stant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 2.5 h Reaktionszeit wurde mit 100 g Aceton/Isopropanol (93/7) verdünnt. Nach 4 h Reaktionszeit wurden nochmals 0,2 g Vazo 67™ hinzugegeben. Nach 5 h und nach 6h Reaktionszeit wurden mit jeweils 100 g Aceton/Isopropanol (93/7) verdünnt. Nach 24 h Reaktionszeit wurde die Polymerisation abgebrochen und das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt.

Das Polymer wurde nach Testmethode D und E analysiert. Anschließend wurde das Polymer bei 80°C im Trockenschrank vom Lösemittel befreit und anschließend aus der Schmelze durch eine Breitschlitzdüse mit 50 g/m² auf eine mit Saran geprimierte PET-Folie aufgetragen, mit Elektronenstrahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet und anschließend klebetechnisch mit den Testmethoden A, B und C analysiert.

Im folgenden werden die Ergebnisse beschrieben.

In Tabelle 1 sind für alle Beispiele die Umsätze sowie die Ergebnisse aus der Gelpermeationschromatographie dargestellt.

Tabelle 1					
Beispiel	Umsatz [%] Test E	M _w [g/mol] Test D	M _w /M _n Test D	M _{p1} [g/mol] Test D	M _{p2} [g/mol] Test D
1	1.7	598500	4.6	767000	—
2	2.0	575000	5.4	411000	690000
3	2.1	503000	11.7	356000	802500
4	1.2	440500	14.8	388000	730500
5	2.0	615500	11.2	462000	852000
6	2.0	455000	4.9	624000	—

M_w mittleres Molekulargewicht

M_w/M_n Polydispersität

M_{p1} Molekulargewichtspike im GPC,
für Population 1 und 2 respektive

- Beispiel 1 ist die Referenz und verfügt über keine bimodale Molekulargewichtsverteilung. Dagegen wurden die Beispiele 2 bis 5 in einer zweiten Phase mit einem zusätzlichen Regler hergestellt. Als Regler wurde Isopropanol zugesetzt. In den Beispielen 2 bis 4 wurde der Zugabezeitpunkt mit einer Stunde nach Reaktionsstart konstant gehalten. Im Beispiel 5 wurde das Isopropanol nach 4 Stunden Reaktionsbeginn zugegeben. Beispiel 6 wurde konventionell mit konstantem Regleranteil gefahren und verfügt über eine monomodale Molekulargewichtsverteilung. Durch den erhöhten Regleranteil ist aber auch hier das mittlere Molekulargewicht mit 455000 g/mol relativ niedrig.
- Im Vergleich zu den Referenzen weisen die in zwei Stufen hergestellten Polyacrylate eine sehr breite bimodale Molekulargewichtsverteilung auf. Die Polydispersität M_w/M_n liegt in allen Fällen oberhalb der Referenzen (Beispiel 1 + 6). Weiterhin sinkt mit steigender Zugabe des Reglers Isopropanol das mittlere Molekulargewicht ab. Ausnahme ist Beispiel 5, da hier durch die spätere Reglerzugabe nur die Polydispersität ansteigt. Die Beispiele 2 – 5 weisen jeweils zwei Peaks im GPC Spektrum auf, wobei die Peaks deutlich auseinander liegen. Somit wird das Kriterium einer bimodalen Verteilung erfüllt. Die Umsätze liegen in allen Beispielen bei oberhalb 97 %.
- In der folgenden Tabelle 2 werden die klebtechnischen Eigenschaften der einzelnen Beispiele aufgelistet und miteinander verglichen.

Tabelle 2				
Beispiel	ES-Dosis [kGy]	Gelwert[%] (Test B)	SSZ10N,RT[min] (Test A)	KKS [N/cm] (Test C)
1	40	40	1355	4.0
2	40	37	1280	4.6
3	70	38	1370	4.8
4	100	35	1195	5.0
5	50	42	1645	4.9
6	90	39	255	4.4

SSZ: Scherstandzeiten

KKS: Klebkraft Stahl

ES: Elektronenstrahlen

- Um die optimale Vernetzung zu erreichen, wurde mit unterschiedlichen Dosen vernetzt. Je geringer das mittlere Molekulargewicht der Haftklebmasse ist, desto höher muss die aufgetragene ES-Dosis sein, um eine optimale und effiziente Vernetzung zu erreichen.
- 5 Auf diese Weise lassen sich schärfste Haftklebmassen generieren. Die Beispiele 1 bis 5 in Tabelle 2 belegen, dass die Unterschiede bezüglich der Scherfestigkeit sehr gering sind, wenn man sicherstellt, dass der Gelwert auf einem Niveau liegt. Dafür sind die Unterschiede in den Klebkräften bedeutend größer, da hier - vermutlich durch den größeren niedermolekularen Anteil - die Adhäsion zum Substrat ansteigt. Beispiel 6 zeigt eine
- 10 bedeutend geringere Scherfestigkeit, vermutlich weil der hochmolekulare Anteil zu gering für eine kohäsive Acrylathaftklebmasse ist.

- Für die Beschichtung als Hotmelt ist die dynamische Fließviskosität entscheidend. Daher wurde von allen Beispielen zum Vergleich die Fließviskosität mit dem Rheometer
- 15 bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3	
Beispiel	η [Pa s] bei 1 rad/s und 130°C (Test F)
1	15525
2	10245
3	8475
4	6690
5	11425
6	12480

η : Fließviskosität bei 1 rad/s

- 20 Durch die monomodale Molekulargewichtsverteilung liegt die Fließviskosität des Beispiels 1 auf sehr hohem Niveau. Im Vergleich hierzu sinkt durch die breite bimodale Verteilung die Fließviskosität in den Beispielen 2 bis 5 deutlich ab. Diese Klebmassen sind somit bedeutend einfacher im Hotmeltprozess zu verarbeiten, da geringere Temperaturen aufgewendet werden müssen und die Polymere weniger geschädigt werden.

Weiterhin wird mit diesen Haftklebemassen ein annähernd identisches Klebeigenschaftsprofil erreicht, wobei zur Kompensation der breiteren Molekulargewichtsverteilung mit höherer ES-Dosis bestrahlt wurde. Beispiel 6 zeigt, dass durch das geringere mittlere Molekulargewicht ebenfalls die Fließviskosität absinkt, aber die klebtechnischen Eigenschaften (insbesondere die Scherfestigkeit) nicht mehr der breiten bimodal verteilten Haftklebemassen erreicht wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyacrylats mit wenigstens bimodaler Molekulargewichtsverteilung, dadurch gekennzeichnet, dass ein Monomeregemisch, enthaltend:
- 5 a1) Acrylsäure und/oder Acrylsäureester der Formel $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}')(\text{COOR}^2)$, wobei $\text{R}' = \text{H}$ oder CH_3 und R^2 eine Alkylkette mit 1 bis 20 C-Atomen ist, zu 70 - 100 Gew.-%, bezogen auf das Polymer,
- 10 a2) olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen, zu 0 - 30 Gew.-%, bezogen auf das Polymer,
- in einer wenigstens zweiphasigen radikalischen Polymerisation zu einem Polyacrylat mit breiter wenigstens bimodaler Molekulargewichtsverteilung polymerisiert wird, wobei in einer ersten Phase der wenigstens zweiphasigen Polymerisation durch eine
- 15 im Verhältnis zum Monomer geringe Initiatorkonzentration zu einem ersten Polymerisat mit einem im Mittel hohen Molekulargewicht polymerisiert wird, wobei vor vollständigem Abreagieren der Monomermischung durch wenigstens einmaligen Zusatz eines Reglers eine nächste Phase der Polymerisation gestartet wird und wobei in dieser weiteren Phase oder weiteren Phasen ein weiteres Polymerisat mit einem im
- 20 Mittel niedrigeren Molekulargewicht aufgebaut wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wenigstens zweiphasige radikalische Polymerisation zu einem Gesamtumsatz aller Phasen größer 97 % gefahren wird.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation zweiphasig durchgeführt wird und eine bimodale Molekulargewichtsverteilung aufgebaut wird, wobei die Molekulargewichtsmaxima in den Molekulargewichtsverteilungen der beiden Polymerisate um vorzugsweise wenigstens 50.000 g/mol auseinanderliegen.
- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Polydispersität der Polymerisate größer 6 ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Monomermischung zu Initiator kleiner als 0,005, bevorzugt kleiner als 0,003 ist.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Initiatorzugabe in mehreren Schritten erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Regler Alkohole, Ether, Dithioether, Dithiocarbonate, Trithiocarbonate, Nitroxide,
10 Alkylbromide, Thiole, TEMPO- oder TEMPO-Derivate eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe des Reglers frühestens nach einer Stunde Polymerisationszeit, aber spätestens zwei Stunden vor Polymerisationsende erfolgt.
- 15 9. Polyacrylat, wie erhältlich gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es folgende Monomereinheiten enthält:
a1) Acrylsäure und/oder Acrylsäureester der Formel $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}')(\text{COOR}^2)$, wobei $\text{R}' = \text{H}$ oder CH_3 und R^2 eine Alkylkette mit 1 bis 20 C-Atomen ist,
20 zu 70 - 100 Gew.-%, bezogen auf das Polymer,
a2) olefinisch ungesättigte Monomere mit funktionellen Gruppen, zu 0 - 30 Gew.-%, bezogen auf das Polymer,
und dass es eine breite wenigstens bimodale Molekulargewichtsverteilung aufweist, wobei die Molekulargewichtsmaxima in den Molekulargewichtsverteilungen wenigstens
25 zweier Polymerisate um vorzugsweise wenigstens 50.000 g/mol auseinanderliegen.
10. Polyacrylat nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die olefinisch ungesättigten Monomeren mit funktionellen Gruppen ausgewählt sind aus folgenden
30 Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen: Maleinsäureanhydrid, Vinylacetat, Acrylamide, mit Doppelbindung funktionalisierte Photoinitiatoren.
11. Polyacrylat nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass es weiterhin Vernetzer, Fotoinitiatoren, für Polyacrylate übliche Harze, Weichmacher, Füllstoffe,

Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel enthält.

12. Verwendung des Polyacrylates nach einem der vorstehenden Ansprüche als Haftklebmasse.

5 .

13. Verwendung nach Anspruch 12 für ein Klebeband, wobei die Acrylathaftklebmasse als ein- oder doppelseitiger Film auf einer Trägerfolie vorliegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No

PCI/EP 03/13167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F20/04 C08F20/12 C09J133/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 501 845 A (R.BAUS) 26 February 1985 (1985-02-26) column 8, line 7 - column 8, line 12; claim 1 -----	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 May 2004		Date of mailing of the international search report 01/06/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/13167

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4501845	A	26-02-1985	AU	6698181 A	13-08-1981
			JP	56152802 A	26-11-1981

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In tionalen Anzeichen

PCT/EP 03/13167

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F20/04 C08F20/12 C09J133/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	US 4 501 845 A (R.BAUS) 26. Februar 1985 (1985-02-26) Spalte 8, Zeile 7 - Spalte 8, Zeile 12; Anspruch 1 -----	1-13

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

21. Mai 2004

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

01/06/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

INTERNATIONALE RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Zeichen

PCT/EP 03/13167

Im Research Report angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4501845	A	26-02-1985	AU	6698181 A	13-08-1981
			JP	56152802 A	26-11-1981